

10/617,582

AN 1998:274906 CAPLUS  
 DN 129:16770  
 ED Entered STN: 13 May 1998  
 TI Sulfur-containing epoxy compound and sulfur-containing epoxy resins therefrom with good impact resistance and high refractive index  
 IN Aoki, Harumichi; Kanamura, Yoshinobu  
 PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C07D303-34  
 ICS C07D301-26; C08G059-30  
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)  
 Section cross-reference(s): 35, 73

FAN.CNT 1

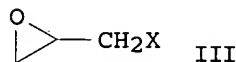
|      | PATENT NO.     | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI   | JP 10114764    | A2   | 19980506 | JP 1996-272214  | 19961015 |
|      | JP 3403590     | B2   | 20030506 |                 |          |
| PRAI | JP 1996-272214 |      | 19961015 |                 |          |

CLASS

| PATENT NO.  | CLASS | PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES |
|-------------|-------|------------------------------------|
| JP 10114764 | ICM   | C07D303-34                         |
|             | ICS   | C07D301-26; C08G059-30             |

OS MARPAT 129:16770

GI



AB The compound is 4,7,10-trithia-1,12-n-tridecadiene dioxide (I) and is manufactured by treating bismercaptoethyl sulfide (II) with III (X = Br, Cl) in the presence of inorg. bases. The epoxy resins are manufactured by polymerizing I

or copolymerizing I with  $\geq 1$  curing agent in the presence of polymerization catalysts and are useful for lenses. Thus, 20 g II was treated with 25.2 g epichlorohydrin in the presence of NaOH to obtain 35.2 g 1,13-dichloro-2,12-dihydroxy-4,7,10-trithia-n-tridecane, which was stirred in a solution containing NaOH and tetrabutylammonium bromide for 3 h at room temperature to give 22.1 g I. A mixture containing I 10.0, Et<sub>3</sub>N 0.1, and

Zelec UN

(release agent) 0.01 g was poured into a tube and heated to give a polymer with nd (refractive index) 1.63 and good impact resistance.

ST trithiatridecadiene dioxide manuf; impact resistance sulfur modified epoxy resin; refractive index sulfur modified epoxy resin; lens epoxy resin refractive index

IT Lenses

(manufacture of trithiatridecadiene dioxide for S-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

IT Impact-resistant materials

(manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

IT Epoxy resins, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)

(manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

207556-36-3

IT 1310-73-2, Sodium hydroxide, uses  
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(catalyst; manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

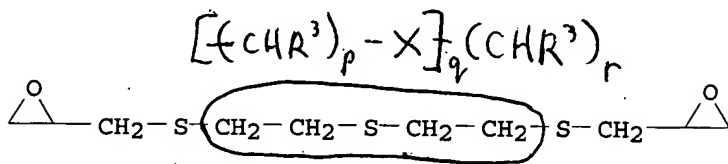
IT 207556-37-4P  
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)  
(intermediate; manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

IT 106-89-8, reactions 3570-55-6  
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(intermediate; manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

IT 207556-38-5P 207556-39-6P 207556-40-9P  
RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)  
(manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

IT 207556-36-3P  
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)  
(manufacture of trithiatridecadiene dioxide for sulfur-containing epoxy resins with good impact resistance and high refractive index)

RN 207556-36-3 REGISTRY  
 ED Entered STN: 24 Jun 1998  
 CN Oxirane, 2,2'-[thiobis(2,1-ethanediylthiomethylene)]bis- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 FS 3D CONCORD  
 MF C10 H18 O2 S3  
 CI COM  
 SR CA  
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT



$$R^3 = H$$

$$X = S$$

$$p = 2$$

$$q = 1$$

$$r = 2$$

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

7 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)

7 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 1998-316749

DERWENT-WEEK: 200330

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sulphur@ containing epoxy compound- used as raw material for synthetic resins, plastic lens, adhesives and semiconductor sealant

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0272214 (October 15, 1996)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO               | PUB-DATE    | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC     |
|----------------------|-------------|----------|-------|-------------|
| JP 3403590 B2        | May 6, 2003 | N/A      | 007   | C07D 303/34 |
| <u>JP 10114764 A</u> | May 6, 1998 | N/A      | 007   | C07D 303/34 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE        |
|--------------|-----------------|----------------|------------------|
| JP 3403590B2 | N/A             | 1996JP-0272214 | October 15, 1996 |
| JP 3403590B2 | Previous Publ.  | JP 10114764    | N/A              |
| JP 10114764A | N/A             | 1996JP0272214  | October 15, 1996 |

INT-CL (IPC): C07D301/26, C07D301/27, C07D303/34, C08G059/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10114764A

BASIC-ABSTRACT:

A sulphur-containing epoxy compound of formula (I) is claimed.

Also claimed are: (1) a manufacturing method of a resin comprising polymerising the compound in the presence of a polymerisation catalyst; and (2) a manufacturing method of the compound of formula (I) comprising reacting bis-mercapto-ethyl-sulphide with a compound of formula (II).

USE - Used as raw material for synthetic resins, plastic lens, adhesives and semiconductor sealant.

ADVANTAGE - The product excels in high refractive index.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SULPHUR@ CONTAIN EPOXY COMPOUND RAW MATERIAL SYNTHETIC RESIN  
PLASTIC LENS ADHESIVE SEMICONDUCTOR SEAL

DERWENT-CLASS: A21 A41 A85 E13 G03 L03 U11

CPI-CODES: A05-A04; A12-E04; A12-E07C; A12-L02A; E07-A03B; G03-B02E2;  
L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07; U11-A09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

F012 F019 F100 F199 H5 H598 H599 H9 M280 M311

M312 M322 M332 M342 M373 M383 M392 M413 M510 M522

M530 M540 M710 M720 M903 M904 N209 N225 N263 N309

N352 N513 Q110 Q331 Q454

Ring Index

00012

PAT-NO: JP410114764A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10114764 A

TITLE: SULFUR-CONTAINING COMPOUND AND SULFUR-CONTAINING EPOXY  
RESIN

PUBN-DATE: May 6, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AOKI, HARUMICHI

KANEMURA, YOSHINOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUI CHEM INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08272214

APPL-DATE: October 15, 1996

INT-CL (IPC): C07D303/34, C07D301/26 , C08G059/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new sulfurcontaining epoxy compound, capable of providing a resin, having a high refractive index and a low dispersion, excellent in impact resistance and useful as a resin raw material for plastic lenses.

SOLUTION: This 4,7,10-trithiano-1,12-n-tridecadiene oxide is represented by formula I. The compound represented by formula I is obtained by reacting (A) a bismercaptoethyl sulfide with (B) a compound represented by formula II (X is Br or Cl) in the presence of (D) an inorganic base in (C) a solvent inert to both the components A and B. For example, a polymerization catalyst is added and mixed with the compound represented by formula I or further a curing agent and the defoaming treatment of the resultant mixture is carried out. The defoamed mixture can then be injected into a mold and polymerized at 25-70°C temperature to afford a sulfur-containing epoxy resin molding product suitable as eyeglass lenses, camera lenses, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114764

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 7 D 303/34

C 0 7 D 303/34

301/26

301/26

C 0 8 G 59/30

C 0 8 G 59/30

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-272214

(22) 出願日

平成8年(1996)10月15日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 青木 治道

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

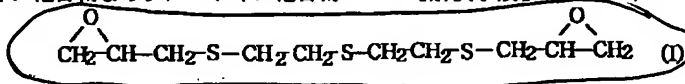
(54) 【発明の名称】 含硫エポキシ化合物及び含硫エポキシ樹脂

(57) 【要約】

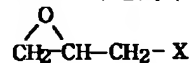
【課題】 高屈折率、低分散かつ耐衝撃性に優れた樹脂  
を与える新規なエポキシ化合物ならびにエポキシ化合物

を重合または他の硬化剤と共重合させることにより得ら  
れる樹脂を提供する。

【解決手段】 式 (I)



で表される含硫エポキシ化合物およびビスメルカプトエ  
チルスルヒドと式 (II) で表される化合物



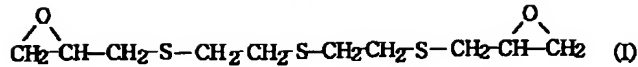
(式中、XはBrまたはClを示す。)を無機塩基の存  
在下、反応させることを特徴とする式 (I) で表される  
含硫エポキシ化合物の製造法並びに該化合物を重合して  
なる樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

\*【化1】

\*



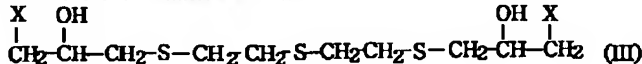
で表される含硫エポキシ化合物。

【請求項2】 ビスメルカプトエチルスルヒドと式(I)で表される化合物

【化2】



(式中、XはBrまたはClを示す。)を無機塩基の存※



(式中、Xは式(I)と同じ。)単離あるいは単離することなく、無機塩基の存在下、反応させることを特徴とする式(I)で表される含硫エポキシ化合物の製造法。

【請求項4】 式(I)で表される化合物を重合触媒の存在下、重合させることを特徴とする樹脂の製造法。

【請求項5】 請求項4に記載の製造法で得られる樹脂。

【請求項6】 式(I)で表される化合物と1種以上の硬化剤を重合触媒存在下、重合させる樹脂の製造法。

【請求項7】 請求項6に記載の製造法で得られる樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な含硫エポキシ化合物とその製造方法ならびに当該含硫エポキシ化合物を用いて得られる樹脂とその製造方法に関する。

【0002】本発明のエポキシ化合物は合成樹脂原料、プラスチックレンズ用樹脂原料、医薬素原料及び中間体、エポキシ樹脂塗料原料、接着剤原料、半導体封止剤原料など広範な用途を有する。

【0003】

【従来の技術】光学用途用樹脂は従来からポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂等が用いられてきた。

【0004】これらの中でプラスチックレンズ用途に最も広く用いられているのはジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂であるが、この樹脂は屈折率が1.50と低く、レンズに用いた場合に、コバ厚、中心厚が増し外観の悪化及び重量の増大を招いていた。

【0005】そのために、より高い屈折率を有し、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂の持つ欠★

※在下、反応させることを特徴とする式(I)で表される含硫エポキシ化合物の製造法。

【請求項3】 ビスメルカプトエチルスルヒドと式(I)で表される化合物を無機塩基の存在下、反応させ式

(III)で表される化合物を製造後、

【化3】

★点を改良した素材が求められ、特公平5-4404号公報には芳香環にハロゲンを導入した樹脂が開示されている。ところがこの樹脂では屈折率は1.60と高くなるものの、比重が1.37と高くなる欠点を有している。しかも、これらの樹脂は耐熱性や耐衝撃性の物性面で必ずしも満足のいくものではなかった。

【0006】またイソシアナート化合物とチオール化合物の重合により構成されるチオウレタン樹脂は高屈折率であるがアッペ数とのバランス面でさらなる改良が求められている。

【0007】ところで、一般にエポキシ樹脂は耐衝撃性の面で優れた特性を有している。光学用途での応用については一分子中に二個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と一分子中に二個以上のチオール基を有するチオール化合物を注重合することによりレンズを製造する方法が国際公開番号WO89/10575に開示されている。このレンズは高屈折率かつ低分散であるが耐衝撃性の面で満足のいくものではなかった。すなわちエポキシ樹脂において屈折率、耐衝撃性の両面で優れた特性を応用、実用化することは遅れていた。

【0008】

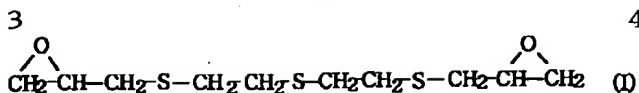
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するため高屈折率、低分散かつ耐衝撃性に優れた樹脂を与える新規なエポキシ化合物ならびにエポキシ化合物を重合または他の硬化剤と共重合させることにより得られる樹脂を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を行ってきた。その結果、新規な含硫エポキシ化合物を見いだし、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明は式(I)

【化4】

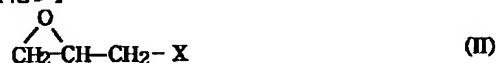


で表される含硫エポキシ化合物及びその製造法及び式 (I) で表される化合物または式 (I) で表される化合物と1種以上の硬化剤を重合触媒の存在下、重合させることを特徴とする樹脂の製造法及び樹脂に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】式 (I) で表される化合物は、ビスメルカプトエチルスルヒドと式 (II) で表される化合物を、

【化5】



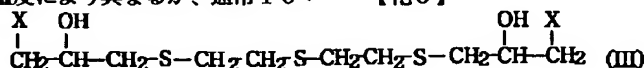
(式中、XはBrまたはClを示す。) ビスメルカプトエチルスルヒドと式 (II) 化合物に不活性な有機溶媒または水中または有機溶媒と水の混合溶媒中、無機塩基の存在下、反応させることにより得られる。

【0012】ここで用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物またはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール等の低級アルコールまたはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族塩化物などであり、これら1種類または2種類以上を混合して用いることもできる。好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノールなどである。

【0013】次に用いられる無機塩基の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどの水酸化アルカリ金属及び水酸化アルカリ土類金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸化アルカリ金属及び炭酸化アルカリ土類金属、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムまたナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシドであり、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0014】反応温度は-20℃～反応溶媒の還流温度であり、好ましくは0℃～25℃である。

【0015】反応時間は温度により異なるが、通常10\*



(式中、XはBrまたはClを示す。) で表される化合物を製造後、単離あるいは単離することなく、無機塩基と反応させ式 (I) で表される化合物を製造することもできる。

【0020】式 (III) で表される化合物はビスメルカプトエチルスルヒドと式 (II) で表される化合物を※50

\*分～100時間である。反応時の圧力は常圧～10atmで、好ましくは常圧近傍である。また、反応を促進させるため4級アンモニウム塩を加えることもできる。用いる4級アンモニウム塩としては、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム等である。

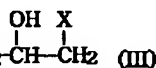
【0016】次に各々の原料、無機塩基、4級アンモニウム塩の使用量については、ビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、式 (II) の化合物を1.0モル～10.0モル用いる。好ましくは1.80モル～2.60モルである。ビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、無機塩基を1.0モル～10.0モル用いる。好ましくは1.80モル～5.00モルである。また4級アンモニウム塩の量はビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、0.001モル～1.0モル用いる。好ましくは0.01モル～0.10モルである。

【0017】上記の方法で得られた反応液から、反応物を得る方法としては抽出法、脱溶媒法などがある。ここで抽出法に用いる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール等および反応に用いた有機溶媒である。

【0018】上記方法にて得られた式 (I) で表される化合物の精製法については、蒸留法、カラム精製法、水洗法、酸洗法等を用いることが出来る。

【0019】さらに本発明においては、またビスメルカプトエチルスルヒドと式 (II) で表される化合物から式 (III)

【化6】



※ビスメルカプトエチルスルヒドと式 (II) 化合物に不活性な有機溶媒または水中または有機溶媒と水の混合溶媒中、無機塩基の存在下、反応させることにより得られる。

【0021】ここで用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物



またはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール等の低級アルコールまたはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族塩化物などであり、これら1種類または2種類以上を混合して用いることもできる。好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノールなどである。

【0022】次に用いられる無機塩基の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどの水酸化アルカリ金属及び水酸化アルカリ土類金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸化アルカリ金属及び炭酸化アルカリ土類金属、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムまたはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシドであり、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0023】反応温度は-20℃～反応溶媒の還流温度であり、好ましくは0℃～25℃である。

【0024】反応時間は温度により異なるが、通常10分～100時間である。反応時の圧力は常圧～10atmで、好ましくは常圧近傍である。また、反応を促進させるため4級アンモニウム塩を加えることもできる。用いる4級アンモニウム塩としては、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、ヨウ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム等である。

【0025】次に各々の原料、無機塩基、4級アンモニウム塩の使用量については、ビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、式(II)の化合物を1.0モル～10.0モル用いる。好ましくは1.80モル～2.60モルである。また無機塩基の量はビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、0.001モル～2.0モル用いる。好ましくは0.01モル～0.10モルである。また4級アンモニウム塩の量はビスメルカプトエチルスルヒド1.0モルに対して、0.001モル～1.0モル用いる。好ましくは0.01モル～0.10モルである。

【0026】上記の方法で得られた反応液から、反応物を得る方法としては抽出法、脱溶媒法等がある。ここで抽出法に用いる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール等および反応に用いた有機溶媒で

ある。

【0027】上記方法にて得られた式(III)で表される化合物の精製法については、蒸留法、カラム精製法、水洗法、酸洗法等を用いることができる。

【0028】次に式(I)で表される化合物は式(III)で表される化合物を式(III)と不活性な有機溶媒または水中または有機溶媒と水の混合溶媒中、無機塩基と反応させる方法によっても得ることができる。その際、用いる式(III)の化合物は単離したものあるいは単離しないものいずれも用いることができる。

【0029】ここで用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物またはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール等の低級アルコールまたはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族塩化物などであり、これら1種類または2種類以上を混合して用いることもできる。好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノールなどである。

【0030】次に用いられる無機塩基の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどの水酸化アルカリ金属及び水酸化アルカリ土類金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸化アルカリ金属及び炭酸化アルカリ土類金属、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムまたナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシドであり、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0031】反応温度は-20℃～反応溶媒の還流温度であり、好ましくは0℃～25℃である。

【0032】反応時間は温度により異なるが、通常10分～100時間である。反応時の圧力は常圧～10atmで、好ましくは常圧近傍である。また、反応を促進させるため4級アンモニウム塩を加えることもできる。用いる4級アンモニウム塩としては、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、ヨウ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム等である。

【0033】次に各々の無機塩基、4級アンモニウム塩の使用量については、式(III)の化合物1.0モルに対して、無機塩基を1.0モル～10.0モル用いる。好ましくは1.80モル～5.00モルである。また4級アンモニウム塩の量は式(III)の化合物1.0モルに対して、0.001モル～1.0モル用いる。好ましくは0.01モル～0.10モルである。

【0034】上記の方法で得られた反応液から、反応物を得る方法としては抽出法、脱溶媒法などがある。ここで抽出法に用いる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール等および反応に用いた有機溶媒である。

【0035】さらに得られた式(I)で表される化合物の精製法については、蒸留法、カラム精製法、水洗法、酸洗法等を用いることが出来る。

【0036】次に本発明の含硫エポキシ樹脂は、式(I)で表される化合物を重合触媒の存在下、必要に応じて加熱処理を行うことにより得ることが出来る。

【0037】また式(I)で表される化合物と他種のエポキシ化合物を重合触媒の存在下、必要に応じて加熱処理を行い、樹脂を得ることが出来る。

【0038】他種のエポキシ化合物としてはビスフェノール型エポキシ化合物、エチレングリコール変性ビスフェノール型エポキシ化合物、アリシックジエポキシアセタール、アリシックジエポキシアジバート、アリシックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジエポキシドなどの脂肪族エポキシ化合物、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルグリシジルフタレート、ジメチルグリシジルヘキサヒドロフタレート、などのグリシジルエステル系エポキシ化合物。

【0039】テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-パラアミノフェノール、トリグリシジル-メタアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトリイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリプロムアニリン、テトラグリシジルのビスアミノメチルシクロヘキサンなどのグリシジルアミン化合物、トリグリシジルイソシアネートなどの複素環式エポキシ化合物などである。

【0040】また用いる重合触媒としては、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、トリエチルアミンなどの3級アミン、三フッ化ホウ素、トリフルオロメタンスルホン酸などのルイス酸、酸およびそれらの塩などである。

【0041】重合時には必要に応じて、加熱を行うこともできる。加熱温度は25℃~170℃であり好ましくは25℃~130℃である。加熱時間は10分~100時間であり好ましくは10分~5時間である。

【0042】また他の硬化剤との共重合化も可能である。硬化剤としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンイソフォロンジアミン、キシリレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェ

ニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物などの脂肪族酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物、無水ヘット酸、テトラプロモ無水フタル酸などのハロゲン系酸無水物、ジシアンジアミドなどの塩基性活性水素化合物、イミダゾール化合物、ポリメルカプタン系硬化剤、トリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などである。

【0043】さらに必要に応じて内部離型剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染色剤、充填剤などを加えることができる。

【0044】また本発明によってレンズを製造する場合は、通常、注型重合法が好適である。具体的には式

(I)で表される含硫エポキシ化合物または式(I)で表される化合物と1種以上の硬化剤に重合触媒を加えて混合し、この混合液を必要に応じて適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、25℃~170℃の温度にて重合させる。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施して、あるいは内部離型剤を添加してもかまわない。このようにして得られる本発明にかかる含硫エポキシ系樹脂は無色透明で、高屈折率、低分散、耐衝撃性に優れた特徴を有しており眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素材材料やグレージング材料として好適である。また本発明にかかるレンズは必要に応じて反射防止、高硬度付与、耐磨耗性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことが出来る。

【0045】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明化合物の製造法を具体的に説明する。尚、樹脂の耐衝撃性試験は直径3cm、厚さ1.5mmの試料を作成し、127cmの高さより所定の重量の鉄球を落下し、割れなかったものを○、割れたものを×とした。

【0046】実施例1

ビスメルカプトエチルスルヒド20g(0.13mol)とメタノール500ml、水酸化ナトリウム10.4g(0.26mol)を、2lの反応フラスコに仕込み、完全に溶解するまで攪拌した。次にエピクロルヒドリン25.2g(0.273mol)を室温下、1時間かけて滴下した。その後、室温で3時間攪拌した。その後、10時間、室温にて攪拌した。次に水300mlを加え、エバポレーターで脱溶媒した。冷却後、酢酸エチル200mlを加え抽出した。これを2回繰り返した後0.1N塩酸水溶液100mlで洗浄後、飽和食塩水100ml

で洗浄後エバポレーターで脱溶媒し4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイドを15.0g得た。(収率44%)

IR $\nu_{\text{neat}}$ cm<sup>-1</sup>: 2916, 1424. NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 2.58~2.90 (16H, m), 3.12~3.18 (2H, m), .

#### 【0047】実施例2

ビスメルカプトエチルスルヒド20g (0.13mol) とメタノール80ml、水酸化ナトリウム0.10g (0.0025mol) を300mlの反応フラスコに入れ、完全に溶解するまで攪拌した。次にエビクロロヒドリン25.2g (0.273mol) を室温下、1時間かけて滴下した。その後、室温で3時間攪拌した。エバポレーターで脱溶媒後、シリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル: n-ヘキサン=1:3) で分離し1, 13-ジクロル-2, 12-ジヒドロキシ-4, 7, 10-トリチア-n-トリデカンを35.2g得た。(収率80%)

IR $\nu_{\text{neat}}$ cm<sup>-1</sup>: 3400, 1430. NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 2.80~3.10 (14H, m), 3.65~3.75 (4H, m), 3.95~4.05 (2H, m).

#### 【0048】実施例3

実施例1に示した1, 13-ジクロル-2, 12-ジヒドロキシ-4, 7, 10-トリチア-n-トリデカン35.2g (0.104mol) とトルエン400ml、水酸化ナトリウム15.1g (0.378mol) を700mlの水に溶かした水酸化ナトリウムを1lの反応フラスコに仕込んだ。次にテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド1.6gを加え、室温で3時間攪拌した。酢酸エチル300mlを加え抽出した。さらにこれを2回繰り返した後、0.1N塩酸水溶液100mlで洗浄後、飽和食塩水100mlで洗浄し、エバポレーターで脱溶媒し、4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイドを22.1g得た。(収率80%)

IR $\nu_{\text{neat}}$ cm<sup>-1</sup>: 2916, 1424. NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 2.58~2.90 (16H, m), 3.12~3.18 (2H, m), .

#### 【0049】実施例4

ビスメルカプトエチルスルヒド20g (0.13mol) とメタノール80ml、水酸化ナトリウム0.10g (0.0025mol) を、300mlの反応フラスコに仕込み、完全に溶解するまで攪拌した。次にエビクロロヒドリン25.2g (0.273mol) を室温下、1時間かけて滴下した。その後、室温で3時間攪拌した。その後、10時間、室温にて攪拌した。次にエバポレーターで脱溶媒後の反応物をトルエン400mlに溶解し、

700mlの水に溶かした水酸化ナトリウム15.1g (0.378mol) と共に1lの反応フラスコに装入した。次に、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド1.6gを加え、室温で3時間攪拌した。酢酸エチル300mlを加え抽出した。これを2回繰り返した後0.1N塩酸水溶液100mlで洗浄後、飽和食塩水100mlで洗浄後エバポレーターで脱溶媒し4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイドを18.0g得た(収率52%)。

#### 10 【0050】実施例5

実施例2に示した4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイド10.0gとトリエチルアミン0.1g、内部離型剤としてZelec-UN 0.01gを攪拌したものを100mlのガラス製サンプル管に入れ、120℃で1時間オープン加熱し、無色の樹脂を得た。

nd=1.63  $\nu_d$ =39.3

耐衝撃性試験 100g=○

#### 【0051】実施例6

20 実施例2に示した4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイド10.0gと4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物12.8gとトリエチルアミン0.1g、内部離型剤としてZelec-UN 0.1gを攪拌したものを100mlのガラス製サンプル管に入れ、120℃で2時間オープン加熱し、淡黄色の樹脂を得た。

nd=1.54  $\nu_d$ =50.5

#### 【0052】実施例7

30 実施例2に示した4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイド10.0gとビスメルカプトエチルスルヒド5.8gとトリエチルアミン0.1g、内部離型剤としてZelec-UN 0.1gを攪拌したものを100mlのガラス製サンプル管に入れ、120℃で2時間オープン加熱し、淡黄色の樹脂を得た。

nd=1.67  $\nu_d$ =36.0

耐衝撃性試験 100g=○

#### 【0053】実施例8

40 実施例2に示した4, 7, 10-トリチア-1, 12-n-トリデカジエンジオキサイド30.0gとトリエチルアミン0.3g、内部離型剤としてZelec-UN 0.03gを攪拌し均一溶液とし、十分に脱泡したものをガラスモールドとガasketよりなるモールド型中に注入した。120℃で3時間オープン加熱し、無色のマイナズレンズを得た。

nd=1.63  $\nu_d$ =39.3

50 耐衝撃性試験は中心厚1.5mmのマイナズレンズを作成し、127cmの高さより所定の重量の鉄球を落下し、割れなかったものを○、割れたものを×とした。14g=○

11

## 【0054】比較例1

エチレングリコールジグリシジルエーテル10.0gとトリエチルアミン0.1g、内部離型剤としてZelec-UNO.01gを攪拌したものを100mlのガラス製サンプル管に入れ、120℃で2時間オープン加熱し、淡黄色の樹脂を得た。

$n_d = 1.50$   $\nu_d = 61.3$

## 【0055】比較例2

ビニルシクロヘキセンジエポキシド10.0gとテトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン4.4gとトリエチルアミン0.05g、内部離型剤としてZ

12

elec-UNO.01gを攪拌したものを100mlのガラス製サンプル管に入れ、50℃で2時間オープン加熱し、淡黄色の樹脂を得た。

$n_d = 1.64$   $\nu_d = 44.0$

耐衝撃性試験 100g=×

## 【0056】

【発明の効果】本発明に係る4,7,10-トリチア-1,12-n-トリデカジエンジオキサイドを見出し、該化合物を重合してなる高屈折率の樹脂を提供することが出来た。